

Experimenteller Nachweis der Strahlung von Plasmaschwingungen in dünnen Silberschichten

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

zu München

Vorgelegt von

Wulf Steinmann

aus Essen

November 1960



Berichterstatter: Prof. Dr. W. Rollwagen

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1960

Aus dem II. Physikalischen Institut der Universität München

Experimenteller Nachweis der Strahlung von Plasmaschwingungen in dünnen Silberschichten*

Von

WULF STEINMANN

Mit 8 Figuren im Text

(Eingegangen am 20. Januar 1961)

* D. München 1960. Vorgetragen auf der Physikertagung Wiesbaden 1960 [Phys. Verh. **11**, (9), 168 (1960)]. Kurze Mitteilung: Phys. Rev. Letters **5**, 470 (1960).

Die von FERRELL 1958 vorhergesagte Strahlung von Plasmaschwingungen in dünnen Metallfolien wurde experimentell an Ag-Schichten gefunden: Bei Durchstrahlung mit 25 keV-Elektronen tritt eine für Ag charakteristische Fluoreszenzstrahlung auf mit einer ziemlich scharfen Linie bei $3300 \pm 100 \text{ \AA}$ und einem nach längeren Wellen anschließenden Kontinuum. Die Schichtdickenabhängigkeit der Linie zeigt den von FERRELL für die Plasmastrahlung berechneten Verlauf. Die Wellenlänge der Linie entspricht der aus den optischen Konstanten berechneten Plasmafrequenz. Messungen der Elektronen-Energieverluste an denselben Schichten ergaben einen etwas kleineren Wert für die Plasmonen-Energie. Die Abweichung wird vermutlich durch die Lage der Verlustlinie auf der Flanke der Primärlinie verursacht, wie eine Abschätzung der Untergrundkorrektur zeigte.

1. Problemstellung

Ein Elektronenstrahl, der an einem Festkörper unelastisch gestreut worden ist, zeigt ein für den Streuer charakteristisches Energieverlust-Spektrum: Gewisse Verlustwerte in der Größenordnung 10 eV und Vielfache davon treten bevorzugt auf, manchmal in Form von ziemlich scharfen Verlustlinien, deren Halbwertsbreite kaum größer als die der Primärverteilung ist. Diese Erscheinung wurde zum erstenmal von RUDBERG¹ systematisch erforscht, der das Spektrum an Festkörperoberflächen reflektierter Elektronen untersuchte. RUTHEMANN² fand denselben Effekt an Elektronen, die eine dünne Schicht durchstrahlt hatten. Seither sind zahlreiche experimentelle Untersuchungen dieses Phänomens erschienen. Es gibt auch schon zusammenfassende Darstellungen mit ausführlichen Literaturhinweisen³⁻⁶.

¹ RUDBERG, E.: Proc. Roy. Soc., Lond. A **127**, 111 (1930).

² RUTHEMANN, G.: Ann. Phys. (6), **2**, 113 (1948).

³ MARTON, L., L.B. LEDER and H. MENDLOWITZ: Advances in Electronics and Electron Physics, Vol. VII, p. 183. New York: Acad. Press 1955.

⁴ MARTON, L.: Rev. Mod. Phys. **28**, 172 (1956).

⁵ FRIEDMANN, H.: Fortschr. Phys. **5**, 51 (1957).

⁶ POWELL, C. J., and J.B. SWAN: Phys. Rev. **115**, 869 (1959).

Als Erklärung des Phänomens bot sich zunächst in Analogie zum Franck-Hertz-Versuch ein Interbandübergang an⁷. Danach sollte die gesamte Verlustenergie eines Strahlelektrons einem einzelnen Elektron im Festkörper übertragen werden, das dadurch in ein höheres Band gelangen würde. Wenn diese Hypothese gesichert wäre, könnte man mit Hilfe der Verlustspektren die Bandstruktur des Streuers untersuchen*.

Eine zweite Erklärungsmöglichkeit bietet die zuerst von BOHM und PINES entwickelte Plasmatheorie der Metallelektronen^{8,9}. Danach ist das freie Elektronengas der Metalle über den langreichweitigen Teil der Coulomb-Wechselwirkung zu longitudinalen Plasmaschwingungen mit der Eigenfrequenz

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi q e^2}{m}} \quad (1)$$

fähig, die nur die Dichte q des Elektronengases als spezifische Bestimmungsgröße enthält. Die charakteristischen Energieverluste entsprechen einem Schwingungsquant $\hbar\omega_p$, für das sich der Name Plasmon eingebürgert hat. Die zunächst nur für Metalle gültige Theorie wurde später auch auf andere Festkörper erweitert^{9,10}.

Für einige Stoffe, insbesondere für Al und verwandte Metalle, stimmen die experimentell gefundenen und die aus der Plasmatheorie berechneten Verlustwerte recht gut überein, wenn man die Elektronendichte $q = \sigma \cdot Z$ setzt, wo σ die mechanische Dichte und Z die chemische Valenz ist.

Bei vielen anderen Materialien lassen sich die Meßwerte jedoch nicht mit der Plasmatheorie deuten. Oft weiß man nicht, welchen Verlust man als Grundverlust der Plasmonenenergie zuordnen soll. Diese läßt sich vielfach auch nicht theoretisch angeben, weil unklar ist, welcher Wert für die Elektronendichte q einzusetzen ist.

Auf der anderen Seite hat man versucht, durch Vergleich der Verlustspektren mit der Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten die Theorie der Einzelanregung zu stützen¹¹. Hier sind z.B. gerade auch bei Al, bei dem die Plasmatheorie das Verlustspektrum befriedigend zu erklären vermag, Erfolge erzielt worden. Neuerdings sind Erklärungs-

* In manchen Fällen sind außer Interbandübergängen auch andere Prozesse denkbar, z.B. Exzitonen-Anregung in Alkalihalogeniden. Alle diese Prozesse sollen im folgenden unter dem Begriff Einzelanregung zusammengefaßt werden. Der Interbandübergang wird nur als Beispiel für eine Einzelanregung erwähnt.

⁷ RUDBERG, E., and J.C. SLATER: Phys. Rev. **50**, 150 (1936).

⁸ PINES, D.: Solid State Physics **1**, 367 (1955).

⁹ PINES, D.: Rev. Mod. Phys. **28**, 184 (1956).

¹⁰ NOZIÈRES, P., and D. PINES: Phys. Rev. **109**, 741, 762, 1062 (1958); **113**, 1254 (1959).

¹¹ LEDER, L. B., H. MENDLOWITZ and L. MARTON: Phys. Rev. **101**, 1460 (1956).

möglichkeiten für den Zusammenhang zwischen den charakteristischen Energieverlusten und den Röntgenabsorptionskanten auch im Rahmen der Plasmatheorie angegeben worden^{9,12}.

In dieser Situation wäre ein Experiment erwünscht, das eine Entscheidung zwischen den beiden theoretischen Ansätzen der Einzelanregung und der kollektiven Wechselwirkung gestattet. Es sind einige solche Experimente vorgeschlagen worden: WATANABE u. a.^{13,14,15} untersuchten die sich aus der Dispersionsformel für die Plasmaschwingungen ergebende Winkelabhängigkeit der Verlustgröße und fanden eine befriedigende Übereinstimmung mit der Theorie. TREDGOLD¹⁶ hat dann aber dieses Phänomen auch im Rahmen der Einzelanregungstheorie erklärt. Nach GABOR¹⁷ sollte der Wirkungsquerschnitt für die Anregung von Plasmaschwingungen in dünnen Schichten empfindlich von der Kohärenzlänge der Strahlelektronen, d.h. vom Grad ihrer Monochromasie abhängen. Eine experimentelle Überprüfung dieser Behauptung ist bisher noch nicht bekannt geworden. RITCHIE¹⁸ und FERRELL¹⁹ haben Einwände gegen die Theorie von GABOR erhoben.

Ein einwandfreier experimenteller Beweis, daß ein bestimmter Verlust durch Plasmaschwingungen hervorgerufen wird, konnte bisher noch in keinem Fall erbracht werden. Das liegt einerseits an den zum Teil erheblichen meßtechnischen und präparativen Schwierigkeiten, zum anderen daran, daß die Theorien noch nicht weit genug entwickelt sind um Aussagen zu liefern, die sich klar voneinander unterscheiden und experimentell einfach und sicher zu überprüfen sind.

FERRELL¹⁹ hat nun einen neuen Weg vorgeschlagen. Während bisher die gestreuten Elektronen untersucht wurden, um Aufschluß über die Art der Wechselwirkung zu erhalten, sollte nach FERRELL versucht werden, die im Festkörper absorbierte Energie weiter zu untersuchen. Er konnte zeigen, daß unter bestimmten Voraussetzungen die Plasmonen im Festkörper Strahlung nach außen abgeben können. Andererseits ist natürlich auch ein strahlender Interbandübergang eines angeregten Einzelelektrons denkbar. Eine Untersuchung der Strahlung sollte aber eine Entscheidung zwischen Einzelanregung und kollektiver Wechselwirkung erlauben, wie im nächsten Abschnitt näher ausgeführt wird. Darin wäre diese Methode der Energieverlustmessung also überlegen. Außerdem würde eine Wellenlängenmessung die Verlustgröße

¹² SOBELMAN, I. I., u. E. L. FEINBERG: J. Exp. Theor. Phys. **34**, 494 (1958).

¹³ WATANABE, H.: J. Phys. Soc. Japan **11**, 112 (1956).

¹⁴ MEYER, G.: Z. Physik **148**, 61 (1957).

¹⁵ FERT, CH., u. F. PRADAL: C. R. Acad. Sci., Paris **248**, 666 (1959).

¹⁶ TREDGOLD, R. H.: Physica, Haag **22**, 1219 (1956).

¹⁷ GABOR, D.: Phil. Mag. **1**, 1 (1956).

¹⁸ RITCHIE, R. H.: Phys. Rev. **106**, 874 (1957).

¹⁹ FERRELL, R. A.: Phys. Rev. **111**, 1214 (1958).

direkt bestimmen, während sie durch den Energieverlust als kleine Differenz zweier großer Werte, der Elektronenenergie vor und nach der Wechselwirkung, gemessen wird.

Die vorliegende Arbeit hatte die experimentelle Prüfung dieser theoretischen Vorhersagen zum Ziel. Bevor darüber berichtet wird, sollen im nächsten Abschnitt die in diesem Zusammenhang wichtigen Aussagen der Theorie von FERRELL und verwandter Arbeiten kurz dargestellt werden.

2. Aussagen der Theorie

Strahlung ist von beschleunigter elektrischer Ladung zu erwarten. In einem unendlich ausgedehnten Elektronengas führen die Plasmaschwingungen zu fortschreitenden Dichtewellen, in denen sich die Ladungsverteilung mit konstanter Phasengeschwindigkeit bewegt. In diesem Fall können also die Plasmonen ihre Energie nicht abstrahlen. An den Grenzflächen werden die Plasmawellen reflektiert. Dabei tritt eine Beschleunigung der Ladung auf. Ob Plasmaschwingungen elektromagnetische Strahlung emittieren, hängt entscheidend von den Randbedingungen, also von der Probenform ab. FERRELL¹⁹ zeigt, daß es in einer dünnen Schicht einen Schwingungsmodus gibt, bei dem die Ladung zwischen den beiden Oberflächen hin und her oszilliert. In diesem Fall, der einer ebenen Anordnung von Hertzschen Dipolen entspricht, sollte eine Strahlung der Plasmafrequenz emittiert werden. Voraussetzung dafür ist die richtige Schichtdicke. FERRELL gibt folgende Formel für die totale Photonenausbeute pro einfallendem Elektron an:

$$Y = C \cdot \frac{\sin^2 \frac{\pi d}{\lambda_{\text{ex}}}}{\frac{\pi d}{\lambda_{\text{ex}}}}.$$

Hierin ist d die Schichtdicke, C eine Größe, die nicht von d abhängt und $\lambda_{\text{ex}} = \lambda_p \frac{v}{c}$, wo v die Geschwindigkeit der Strahlelektronen, c die Lichtgeschwindigkeit und $\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p}$ die Plasmonenwellenlänge ist. In Fig. 1 ist $Y(d)$ gegen d aufgetragen. Man erkennt, daß praktisch nur im Bereich zwischen $d = 0,2 \lambda_{\text{ex}}$ und $d = 0,6 \lambda_{\text{ex}}$ eine merkliche Photonenausbeute zu erwarten ist. Für das Maximum bei $d = 0,37 \lambda_{\text{ex}}$ errechnet FERRELL eine Ausbeute von etwa 1 Promille. Um bei dieser geringen Ausbeute noch eine nachweisbare Photonenintensität zu erhalten, muß man bei den Experimenten darauf achten, in dem angegebenen Schichtdickenbereich zu bleiben. Andererseits stellt diese eigentümliche Schichtdickenabhängigkeit der Intensität ein Kriterium für die Plasmastrahlung dar, das sie von der Strahlung eines angeregten Einzelektrons unterscheidet. Insbesondere die Abnahme der Intensität mit steigender

Schichtdicke ist bei der letztgenannten Strahlung als einem reinen Volumeneffekt nicht zu erwarten; auch Interferenzen können nicht zu dieser Schichtdickenabhängigkeit führen, weil hier die Schichtdicken klein gegen die Wellenlänge sind. FERRELL gibt als weiteres Merkmal zur Unterscheidung von der Interbandstrahlung die Winkelverteilung der Intensität und der Linienbreite an. Darauf soll hier nicht näher eingegangen werden, da in der vorliegenden Arbeit die Winkelabhängigkeit nicht gemessen wurde.

Entscheidend für das Experiment ist neben der Intensität die Wellenlänge der Strahlung. Sie sollte gleich der Plasmawellenlänge sein.

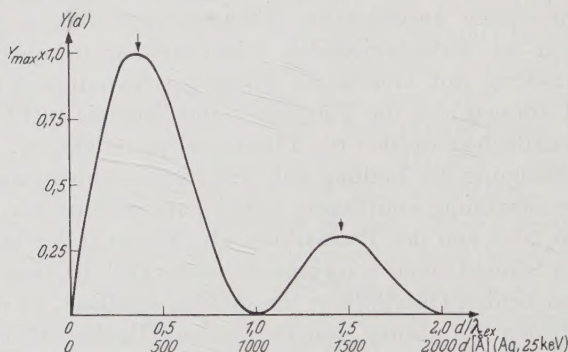


Fig. 1. Photonenausbeute Y in Abhängigkeit von der Schichtdicke d und λ_{ex} . Untere Skala: speziell für Ag-Schichten und 25 keV-Elektronen

Bei den meisten Materialien liegen die Plasmonenenergien zwischen 10 und 20 eV. Das bedingt ein Arbeiten in dem experimentell schwer zugänglichen Bereich des Vakuum-UV von einigen hundert Å. Zum Beispiel zeigte sich bei dem Versuch, die Winkelabhängigkeit der Strahlung von Al-Folien zu messen, daß die gleichzeitig auftretende Röntgenstrahlung die gesuchte Plasmastrahlung überdeckt. Diese Störstrahlung ließe sich nur mit einem Vakuumspektrographen von der Plasmastrahlung trennen, da es für diesen Spektralbereich keine Filter gibt. Um mit einer Quarzoptik arbeiten zu können, muß man Stoffe mit kleinerer Plasmafrequenz, d.h. geringerer Dichte und Valenz wählen. Hier kommen praktisch nur die Alkalimetalle in Betracht. Für Na ist nach Formel (1) $\lambda_p = 2100$ Å; der günstige Schichtdickenbereich für 25 keV-Elektronen liegt zwischen 200 und 300 Å. So dünne Na-Schichten sind aber, wie Vorversuche ergaben, bei den in elektronenoptischen Apparaturen noch ohne größeren Aufwand erreichbaren Vakua von einigen 10^{-6} Torr nicht mehr genügend beständig. Außerdem können Na-Schichten natürlich nicht freitragend hergestellt werden; Trägerfolien aus Formvar oder Al_2O_3 emittieren aber bei Elektronenbeschuß ebenfalls eine Strahlung in dem interessierenden Spektralbereich.

Diese Schwierigkeiten kann man nach einem Hinweis von FERRELL²⁰ vermeiden, wenn man Ag-Schichten verwendet, um die Plasmastrahlung nachzuweisen. In Ag sind Plasmonen mit einer Energie von 3,75 eV entsprechend einer Wellenlänge von 3300 Å zu erwarten, wie FRÖHLICH und PELTZER²¹ gezeigt haben. Diese Aussage folgt allerdings nicht aus Formel (1), mit der man für Ag eine Plasmonenenergie von 9 eV findet, wenn man die Elektronendichte aus der chemischen Valenz ($Z=1$) berechnet, sondern erst aus einer Formulierung der Plasmatheorie, bei der der Zusammenhang mit den optischen Konstanten sichtbar wird. Die Drudesche Theorie der optischen Konstanten der Metalle liefert für kurze Wellenlängen die folgende Formel von ZENER für die Dielektrizitätskonstante eines freien Elektronengases²²:

$$\varepsilon = 1 - \frac{4\pi q e^2}{m \omega^2}. \quad \text{Das läßt sich auch schreiben: } \varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (2)$$

Die Plasmafrequenz ω_p ist also identisch mit der kritischen Frequenz ω_c der Drudeschen Theorie. Diese ist dadurch ausgezeichnet, daß für $\omega < \omega_c$ der Brechungsindex $n=0$ und der Absorptionskoeffizient $k>0$ ist, das Metall also reflektiert, während für $\omega > \omega_c$ $n>0$ und $k=0$, das Metall also transparent ist. Diese Aussagen der Drudeschen Theorie sind bekanntlich an Alkalimetallen bestätigt worden²³. Die aus den dort gefundenen kritischen Frequenzen berechneten Plasmonenenergien wurden bei Na auch durch Energieverlust-Messungen bestätigt²⁴. Neuerdings wurde auch die Transparenz und Reflektivität z.B. von Al im Vakuum-UV gemessen²⁵. Es ergab sich gute Übereinstimmung mit den Werten der Energieverluste. Die Plasmafrequenz eines Metalls kann also aus der Gl. (2) durch die Bedingung $\varepsilon=0$, d.h. $n=k$ bestimmt werden. Wie Fig. 2 zeigt, ist diese Bedingung für Ag bei 3300 Å erfüllt. Nach FERRELL²⁰ ist das schon hinreichend für das Auftreten von Plasmastrahlung aus einer dünnen Schicht: „Diese Bedingung ist gleichbedeutend mit der, daß der elektrische Polarisationsvektor gleich dem elektrischen Feldvektor dividiert durch -4π ist. In diesem Fall ist die induzierte Oberflächenladung gerade ausreichend, um das elektrische Feld aufzubauen, das für die Schwingung notwendig ist. Daher ist kein äußeres Feld nötig, um die Schwingung aufrechtzuerhalten.“

Während bei den Alkalimetallen die gemessene Frequenzabhängigkeit der optischen Konstanten nahezu ideal durch die Gl. (2) wieder-

²⁰ FERRELL, R.A.: Private Mitteilung.

²¹ FRÖHLICH, H., and H. PELTZER: Proc. Phys. Soc., Lond. A **68**, 525 (1955).

²² z.B. PARKER GIVENS, M.: Solid State Physics **6**, 313 (1958).

²³ WOOD, R.W.: Phys. Rev. **44**, 353 (1933).

²⁴ MARTON, L., and L.B. LEDER: Phys. Rev. **94**, 203 (1954).

²⁵ WALKER, W.C., O.P. RUSTGI and G.L. WEISSLER: J. Opt. Soc. Amer. **48**, 71, 1074 (1958).

gegeben wird, stimmen bei Ag die gemessenen und die theoretisch berechneten Werte nur qualitativ überein; quantitativ ergibt sich ein

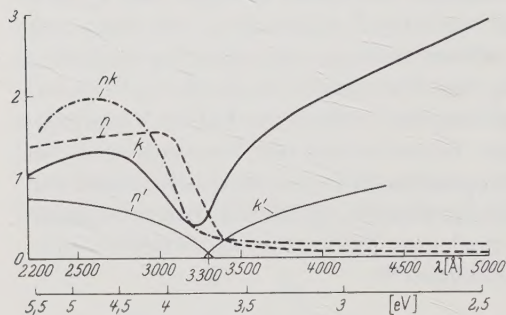


Fig. 2. Optische Konstanten von Ag. n und k : gemessene Kurven von MINOR²⁶. n' und k' : nach Gl. (2) berechnete Kurven. ($\lambda_p = 3300$ Å), $n'k' \approx 0$, $\epsilon = n'^2$ für $\lambda < \lambda_p$, $-\epsilon = k'^2$ für $\lambda > \lambda_p$)

sich durch das breite Maximum von nk zwischen 2000 und 3000 Å andeuten²²: „Diese Interbandübergänge lassen sich als effektive Oszilatoren in der Kramers-Kronig-Dispersionsbeziehung behandeln. Für Frequenzen unterhalb der minimalen Anregungsenergie geben sie einen positiven Beitrag zur Polarisierung, wie jeder Oszillator, der unterhalb der Resonanzfrequenz erregt wird. Das wirkt der negativen Polarisierbarkeit der freien Leitungselektronen entgegen, die dadurch zum Teil aufgehoben wird. Ihre wirksame Dichte wird so auf 0,175 pro Atom herabgesetzt“^{20*}. Nimmt man an, daß zu der gemessenen Polarisierung die freien Leitungselektronen und die Interbandübergänge additiv beitragen, so ergibt sich die in Fig. 3 dargestellte Frequenzabhängigkeit des Beitrags der Interbandübergänge. Diese zeigt in der Tat qualitative Überein-

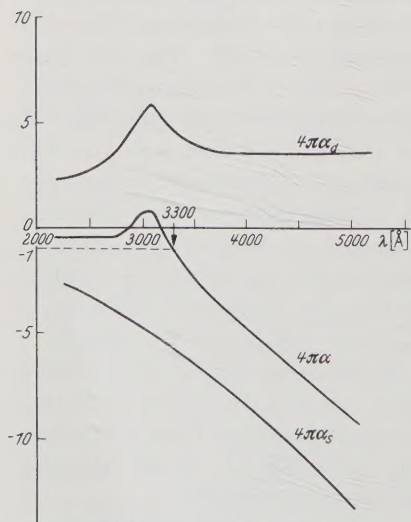


Fig. 3. Polarisierbarkeit der Elektronen in Ag. $4\pi\alpha = n^2 - k^2 - 1$, berechnet aus den Meßwerten von MINOR²⁶. $4\pi\alpha_s = -\lambda^2/\lambda_p^2$, berechnete Polarisierbarkeit des 5s-Elektrons (mit $\lambda_p = 1375$ Å, entsprechend $\hbar\omega_p = 9$ eV). $4\pi\alpha_d = 4\pi(\alpha - \alpha_s)$, Polarisierbarkeit der übrigen Elektronen

* Eine allgemeinere Darstellung dieser Betrachtungsweise gibt C. B. WILSON, Proc. Phys. Soc. Lond. **76**, 481 (1960).

²⁶ MINOR, R. S.: Ann. Phys. (4), **10**, 581 (1903). Anmerkung bei der Korrektur: vgl. auch PHILIPP, H. R., and E. A. TAFT: Phys. Rev. **121**, 1100 (1961).

stimmung mit dem einen Ast der entsprechenden Kurve bei einer Resonanzabsorption.

Auf Grund des Vorstehenden ist es naheliegend, den niedrigen Energieverlust an Ag von etwa 4 eV (s. Tabelle) als Plasmaverlust zu deuten. Eine weitere Stütze für diese Deutung ergibt sich aus einer Fortentwicklung der dielektrischen Theorie^{10, 21, 27}. Während nach Gl. (2) die Plasmafrequenz durch die Nullstelle des Realteils der Dielektrizitätskonstanten gegeben wird, ist hiernach der Wirkungsquerschnitt für Energieverluste proportional dem Kehrwert des Imaginärteils der Dielektrizitätskonstanten. Ein diskreter Plasmaverlust ist dann zu erwarten, wenn diese Größe

$$\text{Im} \frac{1}{\varepsilon} = \frac{2n\hbar}{(n^2 + k^2)^2}$$

ein scharfes Maximum bei der Plasmafrequenz besitzt. Solche Maxima zeigen die Alkalimetalle bei den kritischen Wellenlängen und außerdem Ag bei 3300 Å²¹.

Wenn man Ag-Schichten geeigneter Schichtdicke mit Elektronen bestrahlt, sollte man also eine Plasmastrahlung mit der Wellenlänge 3300 Å feststellen können; die Intensität der Strahlung sollte entsprechend der in Fig. 1 dargestellten Kurve von der Schichtdicke abhängen. In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob sich diese Aussagen experimentell bestätigen.

3. Experimentelle Methode

Die Meßanordnung zeigt Fig. 4. Das Objekt, eine Ag-Schicht von einigen hundert Å Dicke, wurde mit 25 keV-Elektronen durchstrahlt. Die gesuchte Photonenstrahlung wurde mit dem Spektrographen untersucht. Als Eintrittsspalt wirkte der Fleck des Elektronenstrahls auf der Schicht. Die Lage dieses Flecks relativ zum optischen System konnte sich von einer Bestrahlung zur anderen durch die Justierung des Elektronenstrahls etwas ändern und damit auch die Lage des Bildpunktes auf dem Film. Daher war eine Eichung des Spektrographen nicht möglich. Ein Fixpunkt im Spektrum mußte also durch Filterdifferenzmessungen gewonnen werden. Deshalb wurde der Spektrograph in doppelter Ausführung symmetrisch zum Elektronenstrahl angeordnet, so daß bei einer Bestrahlung mit zwei verschiedenen Filtern gemessen werden konnte.

Zur Registrierung wurde ein in dem interessierenden Spektralbereich besonders empfindlicher Röntgenfilm (Agfa SSS klar) verwendet. Die Prismen und Linsen bestanden aus Quarzglas (Suprasil Heräus Quarzschmelze). Die Prismen hatten

²⁷ FRÖHLICH, H.: Max-Planck-Festschr. 1958, S. 277. Berlin: VEB Deutscher Verl. d. Wissensch.

einen brechenden Winkel von 45° . Sie wurden unsymmetrisch angeordnet, der Einfallswinkel betrug 15° . Dadurch wurde eine größere Dispersion erreicht, die wegen des grobkörnigen Films und der kleinen Abmessungen nötig war. Das ganze System war zusammen mit der Blende 2 mechanisch fest montiert. Die Justierung

erfolgte beim Bau durch äußerst präzise Herstellung der Halterungen. Die Abbildung ist wegen der unsymmetrischen Prismenstellung stark astigmatisch. Um die Tiefenschärfe zu vergrößern, wurde hinter der Kollimatorlinse eine Blende von 5 mm Durchmesser angeordnet (in Fig. 4 nicht eingezeichnet).

Der Film konnte in Richtung der optischen Achse verschoben werden. Die Bildebene wurde in Eichversuchen an Luft ermittelt. Hierbei dienten als Lichtquellen Geißler-Röhren mit He und N_2 und als Eintrittsspalt eine Blende von 0,1 mm Durchmesser am gleichen Ort wie der strahlende Fleck auf der Ag-Schicht. In diesen Versuchen wurden auch die Dispersion und das Auflösungsvermögen bestimmt; letzteres ergab sich zu etwa $100 \text{ \AA}$ zwischen 3200 und 3800 $\text{\AA}$.

Um sicher zu sein, daß die registrierte Strahlung ausschließlich von der Ag-Schicht herrührte, mußte verhindert werden, daß die Elektronen in Objektnähe auf andere Materialien auftrafen. Daher wurden Objektträger ohne Netz mit einer freien Öffnung von 0,5 mm verwendet, die von der Schicht freitragend überspannt wurde. Der Durchmesser des Strahls auf der Schicht betrug etwa 0,1 mm.

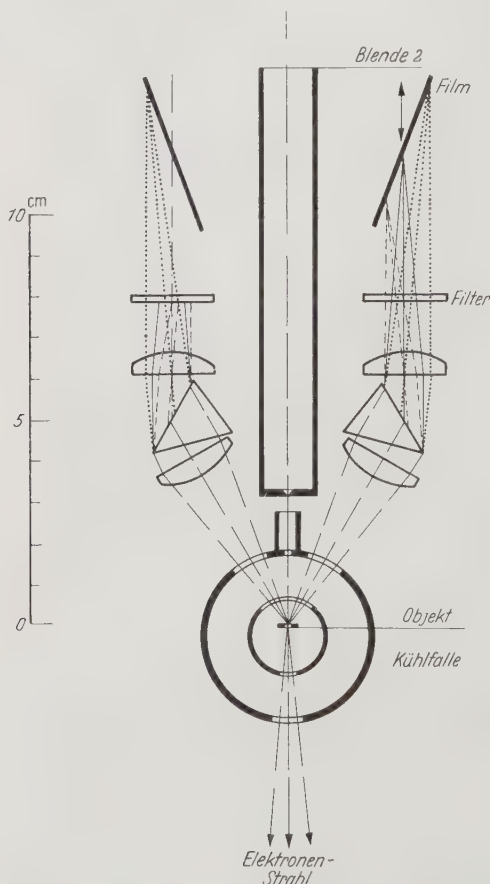


Fig. 4. Meßanordnung zur Untersuchung der spektralen Zusammensetzung der Strahlung von Ag-Schichten. Der Winkel zwischen dem Elektronenstrahl und den optischen Achsen der Spektrographen beträgt 30° . Die kleine Brechung (etwa 5°) an der Vorderseite der Prismen ist zeichnerisch nicht berücksichtigt

Die freitragenden Ag-Schichten wurden in einer eigenen Aufdampfapparatur hergestellt. Das Vakuum vor dem Aufdampfen betrug 2 bis 3×10^{-6} Torr.

Die Schichtdicke wurde durch die Menge des verdampften Materials variiert und in einem Vielstrahlinterferenzmikroskop nach TOLANSKY gemessen. Die Schichten wurden auf mit Formvar überzogene Glasplatten und auf frisch gespaltene Steinsalzflächen aufgedampft. Im ersten Fall wurden sie in Dichloräthan, im

zweiten in Wasser abgelöst. Eine elektronenmikroskopische Untersuchung zeigte, daß die auf Steinsalz aufgedampften Schichten wesentlich grobkristalliner waren; auch bei den auf Formvar aufgedampften Schichten waren die Kristallite noch groß gegen die Schichtdicken.

Die auf die Objektträger präparierten Schichten wurden im Lichtmikroskop auf Verschmutzung, Falten und Löcher untersucht.

Während der langen Bestrahlung bei einem Vakuum von etwa 5×10^{-6} Torr bildete sich auf den Objekten eine Schmutzschicht aus, die wohl hauptsächlich aus Kohlenstoff bestand²⁸. Es schien wünschenswert, die Bildung dieser Schichten zu verhindern, weil auch von ihnen eine störende Strahlung zu vermuten war. Das wurde durch eine schon bewährte Anordnung erreicht⁶: Das Objekt wurde möglichst allseitig mit einem Metallschirm umgeben, der mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Diese Maßnahme setzte die Bekohlung wenigstens so weit herab, daß im Lichtmikroskop keine Spuren mehr festgestellt werden konnten, während nach gleicher Durchstrahlung ohne Kühlfalle ein deutlicher Fleck auf der Schicht zu sehen war.

Bei Verwendung einer üblichen Wolfram-Glühkathode war bei den langen Belichtungszeiten eine Störung durch das Kathoden-Streulicht zu befürchten. Deshalb wurde ausschließlich mit Oxydkathoden bei mäßiger Rotglut gearbeitet: Eine Aufschwemmung eines Pulvers von Erdalkali-Karbonaten in Amylazetat wurde auf die Spitze einer schwach geheizten Wolfram-Haarnadelkathode aufgebracht. Die Kathode wurde im Vakuum formiert. Sie war relativ unempfindlich gegen Belüftung. Die Lebensdauer reichte im Durchschnitt für zwei bis drei Bestrahlungen aus.

Mit einem Auffänger in Form eines abgeschirmten Faraday-Käfigs konnte der Strom des Primärflecks im Beugungsbild gemessen werden. Durch Vergleichsmessung mit einem Objekthalter ohne Folie wurde die Streuabsorption eliminiert und so aus dem Zeitintegral des Auffängerstroms die totale Durchstrahlungsdosis ermittelt als ein relatives Maß für die Belichtung des Films.

4. Meßergebnisse

Ein mit dieser Meßanordnung aufgenommenes Spektrum der Strahlung einer Ag-Schicht zeigt Fig. 5: An eine ziemlich scharfe Linie schließt sich nach längeren Wellen hin ein Kontinuum an, während auf der kurzwelligen Seite die Intensität steil auf Null abfällt. Die Linienbreite entspricht etwa dem apparativen Linienprofil. Das Spektrum war gut reproduzierbar und unabhängig davon, ob die Schichten auf Formvar oder auf Steinsalz aufgedampft worden waren. — Um festzustellen, ob diese Strahlung für Ag charakteristisch ist, wurden die Messungen mit Au-Schichten, die auf die gleiche Weise hergestellt worden waren, wiederholt. Dabei ließ sich mit gleicher Durchstrahlungsdosis noch

²⁸ LEISEGANG, S.: Handbuch der Physik, Bd. 33, S. 512. 1956.

keine Fluoreszenzstrahlung nachweisen. Bei etwa doppelt so starker Durchstrahlung wurde ein sehr schwaches Kontinuum ohne jede Linienstruktur mit nach kürzeren Wellenlängen allmählich abnehmender Intensität erkennbar.

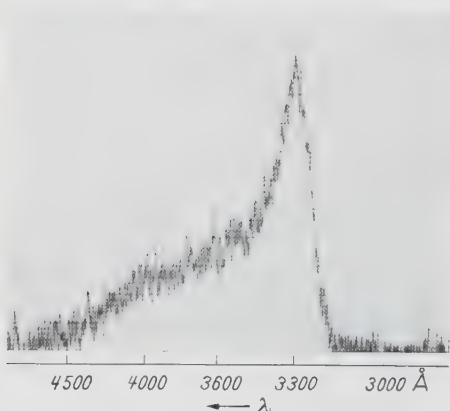


Fig. 5. Spektrum der Strahlung einer Ag-Folie (Photometerkurve). Schichtdicke 450 Å, Durchstrahlungsdosis 300 μ As. Die Skala wurde aus der Dispersionsbestimmung und den Filterdifferenz-Aufnahmen Fig. 6 gewonnen.

Die Wellenlänge der Ag-Linie wurde durch Filterdifferenzmessungen bestimmt. Dazu wurde ein Satz von UV-Kantenfiltern verwendet (Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz). Das Ergebnis zeigt Fig. 6: Die Wellenlänge der Linie beträgt danach 3300 ± 100 Å.

Zur experimentellen Entscheidung der Frage, ob es sich um eine Plasmastrahlung

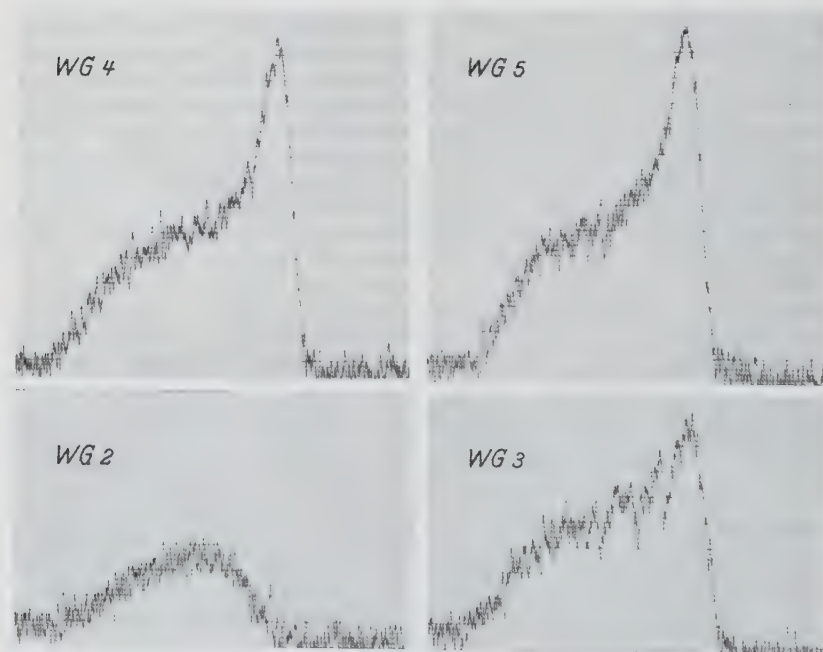


Fig. 6a. Zwei Filterdifferenzmessungen am Spektrum der Strahlung von Ag-Folien (WG4/WG2 und WG 5/WG 3) (Photometerkurven). Schichtdicke 350 Å, Durchstrahlungsdosis 600 μ As.

handelt, wurde die Schichtdickenabhängigkeit untersucht. Die in Fig. 7 dargestellten Ergebnisse lassen sich ohne weiteres mit der theoretischen

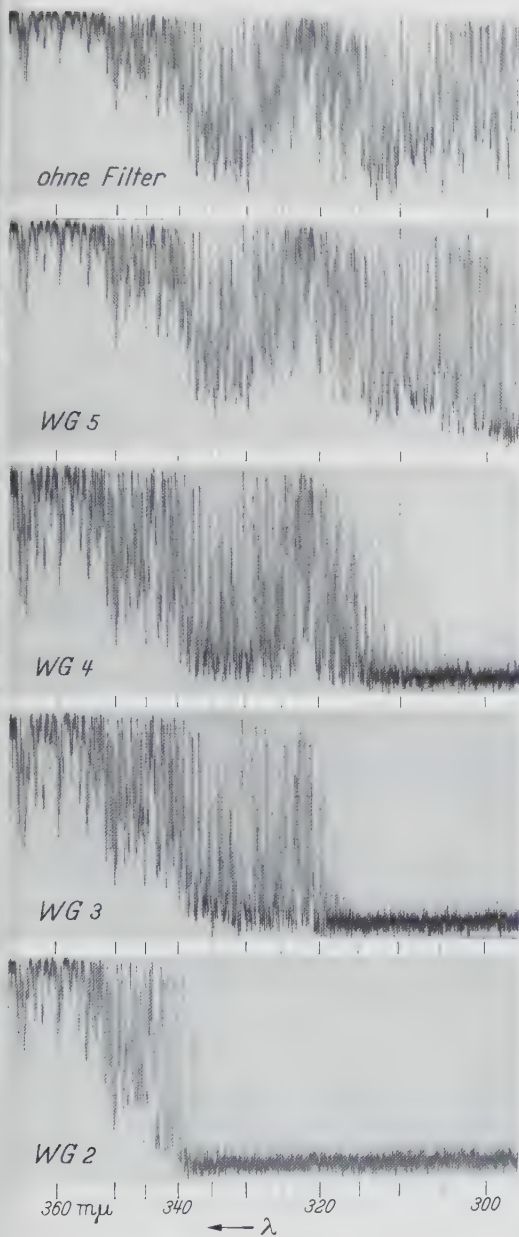


Fig. 6 b

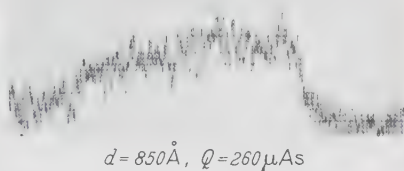
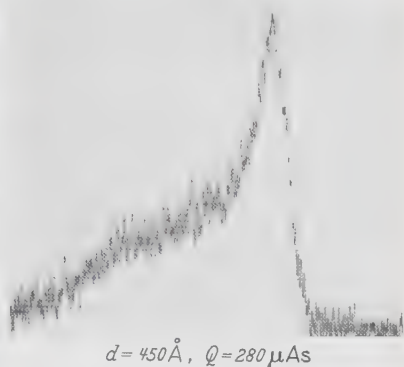


Fig. 7

Fig. 6b. Photometerkurven eines Fe-Bogenspektrums, aufgenommen mit einem Quarz-Spektrographen (Fuess 110 M) auf dem gleichen Film (Agfa SSS) mit verschiedenen Filtern zur Ermittlung der Kantenlagen. Man erkennt, daß die Linie im Ag-Spektrum von WG 2 nicht mehr durchgelassen, von WG 3 merklich und von WG 4 praktisch nicht mehr geschwächt wird. Daraus ergibt sich ihre Wellenlänge zu $3300 \pm 100 \text{ \AA}$

Fig 7. Photometerkurven von Spektren der Strahlung verschieden dicker Ag-Schichten. (d Schichtdicke, Q Durchstrahlungsdosis). Vgl. auch Fig. 1

Kurve (Fig. 4) deuten: Bei einer bestimmten Schichtdicke, deren Wert im Rahmen der Meßgenauigkeit auch quantitativ mit der Theorie übereinstimmt, verschwindet die Linie vollkommen, bei wesentlich dünneren Schichten ist sie scharf und intensiv, bei dickeren Schichten viel schwächer.

5. Diskussion

Existenz, Wellenlänge und Schichtdickenabhängigkeit der Linie in der Strahlung der Ag-Schichten stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den Aussagen der Theorie überein. Diese Strahlung wird also offenbar durch Plasmaschwingungen in der Ag-Schicht erzeugt, da kein anderer bekannter Prozeß diese Schichtdickenabhängigkeit zeigen sollte.

Das Kontinuum weist diese Schichtdickenabhängigkeit nicht auf. Deshalb handelt es sich dabei jedenfalls nicht um Plasmastrahlung derselben Art wie die der Linie. Auch Interbandübergänge können nicht die Ursache dafür sein; sie sind in diesem Spektralbereich viel unwahrscheinlicher als jenseits der Linie, wie die nk -Kurve in Fig. 2 zeigt.

Die Form des Kontinuums hat gewisse Ähnlichkeit mit dem von BOERSCH, RADELOFF und SAUERBREY²⁹ gemessenen Spektrum der Übergangsstrahlung³⁰ an einer Ag-Oberfläche: Die Intensität steigt mit abnehmender Wellenlänge an und fällt dann plötzlich steil ab. Bei der Übergangsstrahlung wurde allerdings die Kante bei einer etwas größeren Wellenlänge gefunden; außerdem war dort der Anstieg der Intensität mit abnehmender Wellenlänge steiler. Ein quantitativer Vergleich der Intensitätsverteilung ist aber nicht möglich, weil die Übergangsstrahlung mit einem Photomultiplier gemessen wurde, während in der vorliegenden Arbeit die wegen der geringeren Strombelastbarkeit der Objekte wesentlich kleinere Intensität nur photographisch registriert werden konnte. Qualitativ läßt sich aber sagen, daß die für einen Vergleich notwendigen Korrekturen an den hier dargestellten Photometerkurven (Berücksichtigung der Schwärzungskurve und der Dispersion) einen steileren Anstieg, d.h. eine Annäherung der Ergebnisse liefern würde. Möglicherweise hat auch die Schichtdicke einen Einfluß auf die Form des Kontinuums. — Es deuten also gewisse Anzeichen darauf hin, daß es sich bei dem Kontinuum um eine Übergangsstrahlung handelt. Ob diese Vermutung zutrifft, müssen weitere Experimente erweisen.

Theoretisch scheint die Übergangsstrahlung mit der Plasmatheorie zusammenzuhängen: Sie wird erzeugt durch den Dipol, den das Strahlelektron mit seiner Bildladung bildet. Daher müßte sie sich mit der Oberflächenwelle der Plasmaschwingung erklären lassen. Auch an nur einer Oberfläche wird durch die Reflexion der Plasmawelle die gleichförmige Bewegung der Ladung unterbrochen. Die dabei entstehende Strahlung enthält aber nicht die Plasmafrequenz ω_p . Die in der vorliegenden Arbeit nachgewiesene Plasmastrahlung der Frequenz ω_p wäre nach dieser Vorstellung ein Resonanzphänomen der Übergangsstrahlung, das durch die Kohärenz der Oberflächenwellen an der Ober- und Unterseite der Schicht entsteht. Eine kurze Notiz

²⁹ BOERSCH, H., C. RADELOFF u. G. SAUERBREY: Untersuchungen zum Lilienfeldeuchten. Vortrag auf der Physikertagung Wiesbaden 1960 [Phys. Verh. **11**, (9), 169 (1960)].

³⁰ GINZBURG, V. L., u. I. M. FRANK: J. Exp. Theor. Phys. **16**, 15 (1946).

von PAFOMOV³¹ deutet in diese Richtung. Eine Bestätigung und Vertiefung dieser Vorstellungen muß einer eingehenden theoretischen Untersuchung vorbehalten bleiben.

Die Plasmonen in Ag, deren Energie sich aus der Wellenlängenmessung der Linie zu $3,75 \pm 0,1$ eV ergibt, müssen einen entsprechenden Verlust im Spektrum der Elektronen hervorrufen. Unter den gemessenen Energieverlusten (s. Tabelle) kommt für einen Vergleich außer dem 3,9 eV-Verlust, den RUDBERG, TURNBULL und FARNSWORTH in Reflexion beobachtet haben, der von WATANABE, MARTON und LEDER gemessene Verlust bei 3,4 eV in Betracht. Insbesondere der in Transmission gemessene Wert liegt außerhalb der Fehlergrenzen der Wellen-

Tabelle. *Elektronen-Energieverluste an Ag* (in eV)

(Bis auf die beiden letzten Zeilen aus ³ entnommen)

RUDBERG	3,9	7,8	—	22,0	—
	4,6	7,4	—	24,8	—
TURNBULL und FARNSWORTH . . .	3,9	7,3	—	—	—
KLEINN	4,5	—	—	22,8	—
MARTON und LEDER	3,4	7,0	16,7	24,4	—
WATANABE ³⁴	3,4	8	17,5	25	34
FISCHER und OTTO*	3,6	7,4	17,0	25,5	—

längenmessung. Es schien daher angezeigt, die Elektronen-Energieverluste an den gleichen Schichten zu messen, an denen auch die Strahlung untersucht wurde*. Hierfür stand ein Elektronenspektrograph vom Möllenstedtschen Typ zur Verfügung^{32,33}. Fig. 8 zeigt ein damit aufgenommenes Spektrum: Die Primärlinie konnte abgedeckt und so kurz belichtet werden, daß sie nicht überstrahlt wurde. Dadurch war es möglich, den Nullpunkt der Skala genau festzulegen. — Die intensivste und schärfste Verlustlinie liegt bei 3,6 eV. Die Breite dieser Verlustlinie und der Strahlungsline stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit überein: Die Verlustlinie ist nicht wesentlich breiter als die Primärlinie, die Breite der Strahlungsline entspricht etwa dem apparativen Linienprofil. Die Größe des Verlustes schwankte von Aufnahme zu Aufnahme und lag zwischen 3,4 und 3,6 eV, in jedem Fall also außerhalb der Fehlergrenzen des Strahlungsmeßwertes. Die Schwankungen des

* Die Energieverlust-Messungen wurden von J. FISCHER und A. OTTO durchgeführt.

³¹ PAFOMOV, V.E.: J. Exp. Theor. Phys. **33**, 1074 (1957). — Soviet Phys., J. Exp. Theor. Phys. **6**, 829 (1958). *Anmerkung bei der Korrektur*: vgl. auch STERN, E.A.: Bull. Amer. Phys. Soc. II, **6**, 11 (1961).

³² FISCHER, J.: Diplomarbeit Univ. München 1959.

³³ MÖLLENSTEDT, G.: Optik **5**, 499 (1949).

³⁴ WATANABE, H.: Manuskript eines Referates auf der Gatlinburg Conference, Sept. 1958.

Verlustwertes und die Abweichung vom Strahlungsmeßwert werden vermutlich durch denselben Effekt hervorgerufen: Die Verlustlinie liegt auf der Flanke der Primärlinie; dadurch erscheint das Verlustmaximum zur Primärlinie hin verschoben. Auf diesen Effekt hat schon RUTHEMANN² hingewiesen. Die Größe der Verschiebung hängt vom Intensitätsverhältnis und von der Breite der beiden Linien ab. Diese Größen können sich von Versuch zu Versuch ändern und mit ihnen der gemessene Energieverlust. Wegen dieses systematischen Fehlers ist in der letzten

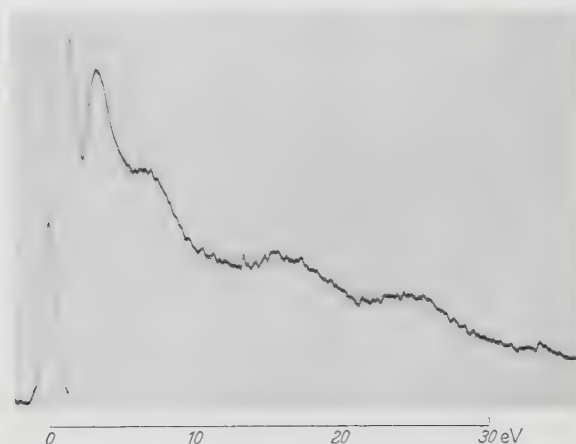


Fig. 8. Photometerkurve eines Energieverlustspektrums von 25 keV-Elektronen nach Durchgang durch eine 450 Å dicke Ag-Schicht. Die Primärlinie wurde nur während $\frac{1}{50}$ der Belichtungszeit des übrigen Spektrums belichtet und im übrigen abgedeckt. Die Verlustmaxima liegen bei $3,59 \pm 0,03$, $7,4 \pm 0,2$, $17,0 \pm 0,5$ und $25,5 \pm 0,5$ eV

Zeile der Tabelle nicht der Mittelwert, sondern der größte gemessene Wert angegeben*.

Bei den Reflexionsmessungen trat dieser Effekt wohl deshalb nicht in gleicher Stärke auf, weil das Intensitätsverhältnis ein anderes und, wegen der durchwegs wesentlich niedrigeren Primärenergien, das Auflösungsvermögen besser war.

Man kann die Größe der Verschiebung abschätzen, indem man mit der Schwärzungskurve auf Intensitäten umrechnet und die Flanke der Primärlinie extrapoliert. Bei der in Fig. 8 dargestellten Photometerkurve ergab diese Abschätzung für die Verschiebung einige zehntel eV, also die richtige Größenordnung für die Erklärung der Abweichung vom Strahlungsmeßwert.

* Auf der Physikertagung Wiesbaden 1960 wurde von J. GEIGER unter anderem über Messungen der charakteristischen Energieverluste an Ag berichtet. Auch er gibt den niedrigsten Verlust mit 3,6 eV an. [Phys. Verh. **11**, (9), 181 (1960).]
Anmerkung bei der Korrektur: Z. Physik **161**, 243 (1961).

6. Schluß

Der eingangs erwähnte Vorschlag von FERRELL, statt des Energieverlustes der Elektronen die Strahlung der Verlustenergie zu untersuchen, hat sich bei Ag-Schichten bewährt. Es tritt unter anderem eine charakteristische Linienstrahlung auf, die dem niedrigsten Energieverlust im Spektrum der Elektronen zugeordnet werden kann. Die Schichtdickenabhängigkeit der Strahlungsintensität zeigt, daß es sich dabei um einen Plasmaverlust handelt. Dadurch ist auch nachgewiesen, daß Plasmaschwingungen tatsächlich strahlen können. Dieses Ergebnis läßt weitere Untersuchungen an anderen Materialien erfolgversprechend erscheinen. Insbesondere könnte in Zweifelsfällen geklärt werden, ob ein bestimmter Verlust durch einen Interbandübergang oder durch Plasmaschwingungen verursacht wird. (Das erfordert allerdings bei den meisten Stoffen Spektralmessungen im Bereich des Vakuum-UV zwischen 500 und 1000 Å.) Außerdem wären Untersuchungen der Winkelabhängigkeit der Intensität und der Linienbreite der Strahlung wünschenswert*. Derartige Versuche sind geplant.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. ROLLWAGEN, möchte ich herzlich danken für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit, für sein stetes Interesse an ihrem Fortgang und für fördernde Kritik.

Herrn Professor Dr. R.A. FERRELL bin ich zu großem Dank verpflichtet für wertvolle Anregungen und wichtige Hinweise.

Meinen Institutskollegen, besonders Herrn Dr. CH. SCHWINK, danke ich für anregende und klärende Diskussionen, Herrn Dipl.-Phys. J. FISCHER und Herrn cand. phys. A. OTTO überdies für die Durchführung der Energieverlust-Messungen.

Dank schulde ich auch Herrn A. SELZE für seine präzise und umsichtige Arbeit beim Bau der Apparatur, vor allem des Spektrographen.

* Inzwischen ist bekannt geworden, daß R.W. BROWN, P. WESSEL und E.P. TROUNSON derartige Messungen an Ag ausgeführt haben [Phys. Rev. Letters **5**, 472 (1960)]. Die von ihnen gefundenen Spektren stimmen mit dem hier angegebenen überein, soweit ein Vergleich möglich ist. Die Winkelabhängigkeit der Intensität zeigt den von FERRELL berechneten Verlauf. Das ist ebenfalls ein Beweis dafür, daß es sich um eine Plasmastrahlung handelt.

Lebenslauf

Ich wurde am 12. Juli 1930 in Essen als Sohn des Studienrats Dr. Heinrich-Gustav Steinmann und seiner Ehefrau Frida. geb. Stock, geboren. Ich besuchte die Grundschule in Essen, die Oberschule ebendort sowie in Graz, Godesberg und nach dem Kriege wieder in Essen. Dort bestand ich im Februar 1951 die Reifeprüfung. Nach einer halbjährigen Werkstudententätigkeit in einer Druckerei begann ich im Wintersemester 1951/52 das Studium der Naturwissenschaften an der Universität München. Hier bestand ich im Februar 1954 die Diplom-Vorprüfung in Physik mit „sehr gut“. Nach dem Vordiplom wurde ich in die Studienstiftung des deutschen Volkes aufgenommen. Im Wintersemester 1954/55 begann ich am II. Physikalischen Institut der Universität unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Rollwagen meine Diplomarbeit: „Ein neuer Analysator zur Messung der diskreten Energieverluste der Elektronen im Festkörper.“ Im Juli 1956 legte ich die Diplom-Hauptprüfung mit „sehr gut“ ab. Im Oktober 1956 wurde ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am II. Physikalischen Institut betraut. Die Entwicklung eines verbesserten Elektronengeschwindigkeitsanalysators, die mich in der folgenden Zeit beschäftigte, unterbrach ich im Sommer 1958, um die vorliegende Arbeit durchzuführen.

München, November 1960

